# ZUR KENNTNISS

DER

# β-Naphtol β-disulfonsäure

und ihrer Derivate.

*INAUGURAL-DISSERTATION*

ZUR

**ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE**

VORGELEGT DER

**HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT**

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

**OSKAR SCHMIDT**

AUS

BREMEN.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.

Seinen lieben Eltern

IN DANKBARER VEREHRUNG GEWIDMET

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0164

Behandelt man β-Naphtol mit der 2—3 fachen Menge starker Schwefelsäure bei einer Temperatur von 100—110°, so erhält man zwei isomere Disulfonsäuren, welche nach Untersuchungen von P. Griess[1]) mit Hülfe ihrer Bariumsalze zu trennen sind. Derselbe bezeichnet diejenige Säure, welche dem in kaltem Wasser schwer löslichem Bariumsalze entspricht, als β-Naphtol α-Disulfonsäure, während er die andere, deren Bariumsalz leicht löslich ist, β-Naphtol β-Disulfonsäure benennt. Die freien Säuren unterscheiden sich nur wenig von einander, sie crystallisiren beide aus Wasser in weissen seidenglänzenden, an der Luft zerfliesslichen Nadeln, die sich leicht in Alcohol, aber nicht in Aether lösen. Ihre Natriumsalze hingegen sind ganz characteristisch dadurch von einander verschieden, dass das β-Naphtol α-disulfonsaure Natrium, welches sich leicht in Wasser löst, von Alcohol, selbst wenn er verdünnt ist, nicht aufgenommen wird, während das β-Naphtol β-disulfonsaure Natrium von verdünntem Alcohol leicht und beim Digeriren in der Wärme auch von starkem gelöst wird; auch durch ihre Crystallformen sind sie zu unterscheiden, indem das erstere in zeisiggrünen traubenförmig vereinten Warzen, das letztere aber in kleinen rhombischen Täfelchen oder Prismen crystallisirt. Beide lösen sich sehr leicht in Wasser, in welchen Auflösungen basisch essigsaures Blei Niederschläge erzeugt.

[1]) Berl. Ber. XIII. pag. 1956.

Ein basisches Natriumsalz, wie es einige Naphtolmonosulfonsäuren zu bilden im Stande sind, gelang mir von der β-Naphtol β-Disulfonsäure nicht darzustellen. —

Das Verhalten des β-Naphtol α-disulfonsauren Natriums bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ist bereits im hiesigen Laboratorium näher untersucht worden[1]) und desshalb war es interessant, auch die andere Disulfonsäure in dieser Beziehung kennen zu lernen, welcher Aufgabe, die als Dissertationsarbeit Herr Prof. Dr. Ad. Claus die Güte hatte mir vorzuschlagen, ich mich gerne unterzog, zumal schon eingehende Untersuchungen über α- und β-Naphtolmonosulfonsäuren in gleicher Richtung vorlagen, die äusserst interessante Resultate ergeben hatten. [2])

Die Natriumsalze beider soeben kurz beschriebenen Säuren werden seit einiger Zeit im Grossen von der Fabrik „Meister, Lucius und Brüning zu Höchst a. M.“ dargestellt und dienen zur Herstellung von schönen und werthvollen Farbstoffen, welche bei der Einwirkung von Diazokörpern auf dieselben entstehen. In der Technik werden die Salze nur durch die Bezeichnungen R und G unterschieden, und zwar entspricht nach Untersuchungen, die ich über die Löslichkeitsverhältnisse und die Crystallform der Salze anstellte, das mit R bezeichnete Salz der β-Naphtol α-Disulfonsäure und das mit G bezeichnete der β-Naphtol β-Disulfonsäure. Vom Natriumsalz der letzteren Säure hatten die Herren Fabrikanten die ausserordentliche Güte mir durch die Vermittelung des

[1]) Siehe Fasolt, Inaug.-Diss. Freiburg 1882.

[2]) Claus und Zimmermann Berl. Ber. XIV. 1484.
Claus und Oehler Berl. Ber. XV. 312.
Müller, Inaug.-Dissert. Freiburg 1883.

Herrn Prof. Claus eine bei weitem ausreichende Quantität für die nachfolgenden Untersuchungen zur Verfügung zu stellen, und sei es mir an dieser Stelle gestattet, den Herren für ihre Liebenswürdigkeit meinen wärmsten Dank auszusprechen. —

Nach bis jetzt bekannten Thatsachen geht die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Sulfonsäuren in der Art vor sich, dass zunächst die Hydroxylgruppe des Sulfonrestes durch ein Chloratom ersetzt wird und so Sulfonchlorid entsteht, welches bei weiterer Einwirkung von Phosphorpentachlorid die noch restirende $SO_2$-Gruppe abgiebt, während sich das Chloratom direct an den Kohlenstoffkern lagert. Auf eine Hydroxylgruppe, wie sie die Naphtoldisulfonsäure enthält, wirkt Phosphorpentachlorid in der normalen Weise so ein, dass es dieselbe einfach durch Chlor ersetzt.

Und was die Reihenfolge, in der diese drei Reactionen nach einander eintreten, anbetrifft, so hatte sich schon beim Behandeln von anderen Naphtolsulfonsäuren mit Phosphorpentachlorid herausgestellt, dass immer **zuerst** die Sulfongruppe angegriffen wird und erst, nachdem dieselbe **vollständig eliminirt** ist, die Hydroxyl-Gruppe durch Chlor ersetzt wird. Zweitens hatte schon Schäffer[1]) gefunden, dass die Hydroxyl--Gruppe des $\beta$-Naphtol's bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid grosse Neigung zeigt sich zu verätherm; auch Oehler und Zimmermann fanden dieses bestätigt, doch nur für das $\beta$-Naphtol, während die $\alpha$-Naphtolsulfonsäuren solche Aetherificirungen nicht zu bilden im Stande sind.

Hieraus ergiebt sich nun, dass ich die Bildung folgender Körper:

$$C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ SO_3H \\ SO_2Cl \end{cases}$$ -Naphtolsulfonsäuresulfonchlorid,

$$C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ SO_2Cl \\ SO_2Cl \end{cases}$$ -Naphtoldisulfonchlorid,

[1]) 1869, Ann. 152. pag. 289.

$$C_{10}H_5 \lessdot \begin{matrix} OH \\ Cl \\ Cl \end{matrix}$$ Dichlor-[ ]-Naphtol,

$$C_{10}H_5 \lessdot \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}$$ Trichlornaphtalin

mit einer gewissen Sicherheit erwarten konnte, während andere theoretisch mögliche wie z. B.:

$$C_{10}H_5 \lessdot \begin{matrix} Cl \\ SO_2\ Cl \\ SO_3\ H \end{matrix}$$ Chlornaphtalinsulfonsäure-sulfonchlorid,

oder

$$C_{10}H_5 \lessdot \begin{matrix} Cl \\ SO_2\ Cl \\ Cl \end{matrix}$$ Dichlornaphtalinsulfonchlorid

und andere mehr, nach den vorhergegangenen Erörterungen, wohl kaum sich zu bilden im Stande sein dürften. Neben diesen Körpern konnte ich aber immer noch auf das Entstehen ähnlicher verätherter Verbindungen rechnen, wie sie bereits von Claus und Zimmermann aus der $\beta$-Naphtolmonosulfonsäure in der verschiedensten Art erhalten und näher beschrieben worden sind.

## Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Naphtol β-disulfonsaures Natrium.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen hielt ich im Allgemeinen einen Gang inne, wie er im hiesigen Laboratorium schon mehrfach bei ähnlichen Untersuchungen in Anwendung gekommen ist; Er ist in kurzen Zügen folgender:

Das Salz, welches scharf getrocknet sein muss, wird mit einer in den einzelnen Versuchen wechselnden Menge von Phosphorpentachlorid in einer Reibschale innig verrieben und dann in einen für den betreffenden Versuch passenden Glaskolben gebracht, welcher im Oelbade bei verschiedenen Temperaturen längere oder kürzere Zeit erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit Aether übergossen und vorsichtig Wasser zugegeben: Hierbei ist es nöthig den Kolben äusserlich zu kühlen, da durch die Einwirkung des Wassers auf gebildetes Phosphoroxychlorid eine bedeutende Erwärmung auftritt. Ist Alles gelöst, so wird die wässrige Schicht, welche alle gebildeten anorganischen Bestandtheile, sowie eventuell noch unzersetzt gebliebenes Salz enthält, mit Hülfe eines Scheidetrichters von der ätherischen getrennt, welche dann nochmals, zur Entfernung der letzten Spuren anorganischer Substanzen mit Wasser ausgeschüttelt wird. Aus dieser ätherischen Lösung lässt sich nun ohne Weiteres kein reines Product gewinnen, und es wird dieselbe daher wie weiter unten näher angegeben ist, weiter verarbeitet.

In einer anderen Reihe von Versuchen, wo es mir

hauptsächlich um die Gewinnung von mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpern zu thun war, wurde der Kolbeninhalt **direct** einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Auch bei den Versuchen, in denen die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Salz in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen wurde, liess ich ohne mit Aether auszuschütteln, gleich die Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdämpfen eintreten.

**Einwirkung von 2 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül β-Naphtol β-disulfonsaures Natrium.**

Vermischt man in einer Reibschale 20 –30 Gramm fein gepulvertes und bei einer Temperatur von 130 bis 140° C. getrocknetes Natriumsalz mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid und füllt dieses Gemenge in einen geeigneten Kolben, so tritt schon nach Verlauf einer Viertelstunde eine Einwirkung beider Körper auf einander ein, indem die Masse durch Bildung von Phosphoroxychlorid breiartig wird, wobei die Temperatur des Gemenges auf 60—70° C. steigt.

Ist das Salz nicht vollständig getrocknet, so beginnt unter stärkerer Erwärmung die Reaction oft schon in der Reibschale. Unterstützt man nun den Verlauf derselben dadurch, dass man den Kolben in ein Oelbad bringt, welches auf 60—70° C. erwärmt ist, so bemerkt man, dass ungefähr nach einer Stunde die Salzsäureentwicklung aufhört oder doch bedeutend nachlässt. Nimmt man nun den Kolben heraus und lässt erkalten, so hat man in demselben eine homogene äusserst zähflüssige Masse, welche in der oben angegebenen Art mit Aether und Wasser behandelt, an letzteres noch eine bedeutende Menge unzersetztes Salz abgiebt, dessen Vorhandensein man daran erkennt, dass die Lösung mit Alkalien übersättigt, eine starke blaugrüne Fluorescenz zeigt: Eine Erscheinung, welche überhaupt für die löslichen Salze der β Naphtol β-Disulfonsäure characteristisch ist, da sie selbst in stark verdünnten Lösungen noch

auftritt und durch Zusatz einer geringen Menge Ammoniak bedeutend verstärkt wird. Die von der wässrigen Schicht abgehobene ätherische Lösung zeigt eine braungelbe Farbe und theilt sich bei längerem Stehen in 2 Schichten, von denen die obere weit heller gefärbt ist, jedoch eine gleiche qualitative Zusammensetzung wie die untere besitzt. Bei starkem Durchschütteln gehen die beiden Schichten wieder ineinander über und zeigen dann selbst nach längerem Stehen keine Neigung sich wieder zu trennen.

Um nun zu bestimmen welche Körper diese ätherische Lösung enthält, wurde ein Theil derselben eingedunstet, und es hinterblieb eine schmierige röthlichbraune Masse, die ohne Weiteres keine Schlüsse auf ihre Zusammensetzung zuliess. Kocht man dieselbe jedoch mit Wasser, so ist es klar, dass etwa darin enthaltenes Disulfonchlorid sich unter Rückbildung ursprünglicher Säure darin löst, nach der Gleichung:

$$C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ SO_2Cl \\ SO_2Cl \end{cases} + \begin{matrix} H\,O\,H \\ H\,O\,H \end{matrix} = C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ SO_3H \\ SO_3H \end{cases} + 2\,H\,Cl,$$

während eventuell gebildetes Dichlornaphtol oder Trichlornaphtalin unverändert bleiben wird.

Bei der Ausführung dieses Versuches ergab sich in der That, dass der bei weitem grösste Theil der schmierigen Masse unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen in Lösung geht, welche, mit Natronlauge übersättigt, jene characteristische Fluorescenz zeigt, durch welche sich die Rückbildung des ursprünglichen Salzes zu erkennen giebt.

Alle Versuche, dieses Disulfonchlorid in eine handlichere Form überzuführen, blieben erfolglos, sie scheiterten theilweise an der leichten Zersetzbarkeit desselben,

oder auch daran, dass es aus den verschiedensten Lösungsmitteln immer in der gleichen schmierigen Form wieder erhalten wurde.

Desshalb versuchte ich, dasselbe durch Einwirkung von Ammoniak in das entsprechende Sulfamid überzuführen, und leitete zu diesem Zwecke in eine ätherische Lösung desselben, die zur Entfernung alles etwa noch darin enthaltenen Wassers längere Zeit über Chlorcalcium gestanden hatte und öfters mit demselben durchgeschüttelt worden war, trockenes Ammoniakgas ein. Es entstand sofort ein Niederschlag von Chlorammonium, und nach längerem Einleiten schied sich ein hellbrauner äusserst schmieriger Körper ab: Jetzt wurde der Versuch unterbrochen und die über dem abgeschiedenen Körper befindliche Aetherschicht abgegossen. Dieselbe hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers keinen Rückstand, und demnach war das erhoffte Sulfamid in jener schmierigen Masse zu suchen.

Diese wurde zunächst zur Entfernung des darin enthaltenen Chlorammoniums zu wiederholten Malen mit Wasser, in welchem sie vollständig unlöslich ist, durchgeknetet und dann in heissem Alcohol gelöst. Erst nach vollständigem Verdunsten desselben unter dem Exsiccator erhielt ich sie in ganz gleicher Form wieder. Mit Wasser ging sie nach einiger Zeit in Lösung und diese zeigte gekocht, auf Zusatz von Alkalien dann das bekannte Fluoresciren des zurückgebildeten Salzes. Mit Natronlauge erwärmt entwickelte sie bald einen deutlich wahrnehmbaren Ammoniakgeruch. Diese Reactionen lassen wenigstens den Schluss zu, dass das betreffende Sulfamid, wenn auch nur in geringer Menge und in einer Form, die zu einer weiteren Definition desselben durchaus nicht brauchbar erschien, entstanden ist. Im Uebrigen scheint mir, dass beim Verlaufe der Dar-

stellung desselben gewisse verätherte Producte, auf die ich weiter unten noch zu sprechen komme, eine bedeutende Rolle mitspielen, und dass das Vorhandensein derselben vielleicht der einzige Grund ist, wesshalb es nicht gelingen will, dasselbe auch nur in einer einigermassen geeigneten Form zu gewinnen.

Der Umstand, dass beim Erwärmen von β-Naptol-β-disulfonsaurem Natrium mit Phosphorpentachlorid auf 60—70° immer noch ein grosser Theil des Salzes unverändert blieb, veranlasste mich einige Versuche anzustellen, bei welchen eine **höhere** Temperatur, die jedoch den Siedepunct des Phosphoroxychlorid's, welcher bei 110° liegt, nicht überschreiten durfte, angewandt wurde.

Nach dem Behandeln des Reaktionsproductes in der Weise, wie oben angegeben, stellte sich nun heraus, dass der in Aether gelöste Theil desselben sich nicht vollständig beim Kochen mit Wasser zersetzte. Es hinterblieb eine bei den einzelnen Versuchen verschiedenartig braun gefärbte Schmiere, die äusserlich ganz den Anschein hatte, als bestände sie aus verätherten Körpern; dieses war auch wenigstens theilweise der Fall, denn beim Kochen mit Natronlauge verseifte sich ein grosser Theil unter Rückbildung des ursprünglichen Salzes.

Diese Aether, namentlich diejenigen, welche Phosphorsäure enthalten, sind nach den Untersuchungen von Zimmermann und Fasolt[1]) durch einfaches Kochen mit Wasser nur sehr schwer zu verseifen, während Natronlauge oft schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt. Aus diesen Körpern nun ein einheitliches Product zu gewinnen, welches sich allenfalls hätte näher definiren lassen, versuchte ich vergeblich: es ist dieses auch leicht

[1]) Fasolt, Inaug.-Diss. Freiburg 1882.

erklärlich, da die Körper im Allgemeinen sehr wenig beständig sind.

Ich unterliess daher das Suchen nach einer vielleicht möglichen Trennungsmethode, zumal es mir hauptsächlich um die Gewinnung höher chlorirter Producte zu thun war, die durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen sich vermuthlich leicht rein aus dem Reactionsproducte gewinnen liessen. Bei den soeben beschriebenen Versuchen war die Ausbeute an Disulfonchlorid eine bedeutend bessere, und es war auch nur ein geringer Theil des Ausgangsmaterials unangegriffen geblieben.

Um nun zu höher chlorirten Körpern zu gelangen, stellte ich verschiedene Versuche an, in denen ich 3 und 4 Moleküle Phosphorpentachlorid auf das Salz einwirken liess bei Temperaturen, die theilweise den Siedepunkt des Phosphorpentachlorids überschritten; war dieses der Fall, so wurde entweder ein Rückflusskühler aufgesetzt, so dass dasselbe immer wieder zur Einwirkung kommen konnte, oder es wurde einfach abdestillirt. Da im Allgemeinen das Product, unter welchen Bedingungen auch gearbeitet wurde, keine allzugrossen Unterschiede in seiner Zusammensetzung zeigte, so will ich die Beschreibung der einzelnen Versuche übergehen und nur erwähnen, dass das Reactionsproduct, **je mehr Phosphorpentachlorid angewandt und je höher die Temperatur gesteigert wird, immer mehr von den beim letzten Versuch beschriebenen Phosphorsäureäthern enthält, während die Bildung von Disulfonchlorid in**

**gleichem Verhältniss abnimmt, und die Menge von unzersetzt gebliebenem Salze immer geringer wird.**

Von allen einzelnen Versuchen wurde ein Theil der erhaltenen Massen der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, aber in keinem Falle erhielt ich im Destillat einen der erwarteten Körper. —

**Einwirkung von 5 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül $\beta$-Naphtol $\beta$-disulfonsaures Natrium.**

Erwärmt man im Oelbade möglichst schnell ein in einem Kolben befindliches Gemenge von Phosphorpentachlorid und Salz, welches obigem Verhältnisse entspricht, auf 200—250° C., wobei man das sich bildende Phosphoroxychlorid ruhig entweichen lässt, bis sich im Kolbenhals ein Sublimat von Phosphorpentachlorid zeigt, und hält die Temperatur innerhalb dieser Grenzen eine halbe Stunde ein, während man das Sublimat öfter in den Kolben zurückstösst, so gelingt es, wenn man den, sich äusserlich kaum von den bisher erhaltenen Producten unterscheidenden Kolbeninhalt der Destillation mit Wasserdämpfen unterwirft, im Destillate einen gelblichen Körper zu erhalten, welcher zum grössten Theile aus Dichlornaphtol und Trichlornaphtalin besteht.

Die Ausbeute an diesen Producten ist allerdings eine so geringe, dass diese Methode zur Darstellung grösserer Mengen der Körper absolut unbrauchbar erscheinen muss: Eine solche ist nur dadurch zu erreichen, dass man die Einwirkung der Körper auf einander in geschlossenen Gefässen (zugeschmolzenen Röhren) vornimmt.

Ehe ich aber zur Beschreibung dieses Verfahrens, welches mir zur Gewinnung jener flüchtigen Körper diente, übergehe, will ich nicht unterlassen zu erwähnen, dass es mir gelungen ist, einen jener bereits erwähnten Phosphorsäureäther in reinem Zustande abzuscheiden. Denselben erhielt ich bei einigen der oben beschriebenen Versuche, falls dieselben innerhalb einer

Temperatur angestellt waren, die nicht höher war als etwa 200° C. und andrerseits 110° C. nicht unterschritt, dadurch, dass ich das rohe Product mit Natronlauge kochte, wobei der Aether als Natriumsalz in Lösung geht. Die Lösung wurde abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt. Der Aether fiel alsdann in kleinen, weissen, silberglänzenden Schuppen aus, welche in Aether unlöslich sind, sich dagegen in heissem Alcohol ziemlich leicht lösen, aus welchem sie beim Erkalten in gleicher Crystallform wieder ausfallen. Dieser Aether erwies sich beim Schmelzen einer Probe mit Salpeter und Soda als schwefelfrei, enthält dagegen Chlor und Phosphor, wie leicht nachgewiesen werden konnte. Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde bei 208° C. uncorr. gefunden. Kocht man ihn einige Zeit mit starker Kalilauge, so wird er verseift und geht vollständig in Lösung, welche angesäuert, einen chlorhaltigen organischen Körper fallen lässt, dessen Schmelzpunkt bei 116° C. uncorr. liegt, während phosphorsaures Kali in Lösung bleibt. Diese Thatsachen deuten nun darauf hin, dass derselbe mit dem von Claus und Zimmermann erhaltenen Phosphorsäureäther des Monochlornaphtols von der Formel:

$$O = P \begin{matrix} O\,C_{10}\,H_6\,Cl \\ OH \\ OH \end{matrix}$$

identisch sei, was auch durch eine ausgeführte Verbrennung bestätigt gefunden wurde. Die Resultate derselben sind folgende:

0,2179 gr. Substanz gaben:

0,3663 gr. $CO_2$ = 0,09989 gr. C = 45,84 %.

0,0588 gr. $H_2O$ = 0,0065268 gr. H = 2,99 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C = 45,84 %. | C = 46,51 %. |
| H = 2,99 %. | H = 3,10 %. |

Die Entstehung dieses Körpers erklärt sich nun sehr leicht aus einer Verunreinigung des angewandten Salzes mit β-Naphtolmonosulfonsaurem Natrium, welche auch thatsächlich in einem gewissen Grade vorlag. Auch später wirkte dieser Umstand noch mehrmals als störender Factor, und es ist an den betreffenden Stellen darauf hingewiesen worden.

Wie schon oben bemerkt, gestaltete sich die Ausbeute an mit Wasserdämpfen übergehenden Körpern zu einer bedeutend besseren, wenn ich das Ausgangsmaterial mit Phosphorpentachlorid in Röhren einschloss, und diese im Explosionsofen längere Zeit erhitzte. Führt man die Versuche in dieser Weise aus, so ist hierbei durchaus nicht eine so sorgfältige Mischung der Substanzen nothwendig, da unter dem hohen Druck die Einwirkung doch eine vollständige ist; dagegen genügt ein blosses Uebereinanderschichten der Substanzen nicht. Beim Oeffnen der Röhren entweicht ein starker Strom Salzsäuregas, welches theilweise im Phosphoroxychlorid gelöst ist, und desshalb ein starkes Aufschäumen des Rohrinhalts veranlasst. Dieser letztere besteht dem äusseren Anscheine nach aus einer schwarzbraunen dünnen Flüssigkeit, in welcher vereinzelte Klümpchen von consistenterer Beschaffenheit herumschwimmen. Der Inhalt von 5 oder 6 Röhren, die je mit 10 Gramm Natriumsalz beschickt waren, wurde jetzt in einem geräumigen Destillirkolben vereinigt und mit Wasser übergossen. Es tritt sofort eine heftige Reaction ein, indem sich das Phosphoroxychlorid, welches die flüssige Beschaffenheit des Reactionsproductes bedingt, mit dem Wasser zersetzt; der ganze Inhalt des Destillirkolbens geräth ins Kochen und auf der Oberfläche desselben scheidet sich eine schmierige, theerartige Masse ab. Ist die Reaction vorüber, so wird directer Dampf in den Kolben, welcher mit einem längeren Kühler und

einer Vorlage in Verbindung steht, eingeleitet. Alsbald sammelt sich in Letzterer unter dem übergegangenen Wasser ein gelblich gefärbter Körper an, welcher aus einem Gemenge der erwünschten Substanzen besteht. Die Destillation wird ungefähr 24 Stunden fortgesetzt, nach welcher Zeit die Hauptmenge des Körpers übergegangen ist, alsdann hat sich am Boden des Kolbens eine schwarze, höchst zähflüssige Masse abgelagert, von welcher sich die überstehende saure Flüssigkeit, die neben einer grossen Menge anorganischer Substanzen nur wenig zurückgebildete Säure enthält, leicht abgiessen lässt. Diese schwarze Masse besteht nun wenigstens zum Theil aus einem Aether des Dichlornaphtol's mit Phosphorsäure, welcher durch Kochen mit Wasser nur äusserst langsam zersetzt wird. Es geht nämlich, wenn man die Destillation, nachdem nichts Sichtbares mehr übergeht, immer noch fortsetzt, mit dem Wasser noch lange Zeit Dichlornaphtol über, welches aber, in dem heissen überdestillirten Wasser gelöst, erst nach starkem Abkühlen desselben in äusserst feinen verfilzten Nadeln ausfällt, jedoch nur in so geringer Menge, dass es die Mühe der Destillation keineswegs lohnt. Dasselbe aus den Rückständen direct durch Verseifen mit Natronlauge zu gewinnen, hatte gar keinen Erfolg, da dieselben, in der Lauge vollständig zu einer total undurchsichtigen Flüssigkeit löslich, beim Zusatz von Säuren ebenso schmierig wie vordem wieder ausfielen.

Um nun festzustellen, bei welchen Mischungsverhältnissen und unter welchen Bedingungen die Ausbeute sich am günstigsten gestaltet, führte ich eine ganze Reihe von Versuchen aus, bei welchen sowohl die Höhe der Temperatur und die Dauer der Erwärmung der Röhren, als auch das Mischungsverhältniss der beiden Substanzen variirten. Da es ziemlich zwecklos sein

würde, alle diese Versuche einzeln aufzuführen und zu beschreiben, so will ich mich auf die Angabe derjenigen von ihnen, welche die characteristischsten Resultate lieferten, beschränken.

Ich bemerkte, dass schon bei Einwirkung von 3 Molekülen Phosphorpentachlorid auf das Salz während 6 Stunden bei 200° C. die Bildung von Trichlornaphtalin beginnt, jedoch ist die Ausbeute unter diesen Verhältnissen noch eine äusserst schlechte. Sie verbessert sich jedoch, je mehr Phosphorpentachlorid man im Verhältniss zum Salz anwendet, und je höher man mit der Temperatur geht. Von Allen die Beste erhält man, wenn man das Salz der Einwirkung von 5 Molekülen Phosphorpentachlorid bei 210° C. 8 Stunden lang aussetzt. Unter diesen Bedingungen stellt sie sich etwa auf 6%. Wird die Menge des Phosphorpentachlorids noch vermehrt, so wirkt der Ueberschuss nicht mehr ein, und steigert man die Temperatur noch mehr, so tritt eine Zersetzung des Inhalts ein, indem ein Theil desselben auf Kosten der Ausbeute verkohlt.

Es mag hier noch die Beschreibung eines Versuches folgen, den ich in der Hoffnung eine noch bessere Ausbeute zu erhalten, anstellte. Ich beschickte nämlich einige Röhren mit einer entwässerten ätherischen Lösung von Disulfonchlorid; diese wurden nun im Wasserbade bis zur Entfernung des Aethers erwärmt und dann in dieselben Phosphorpentachlorid geschüttet. Nach dem Erhitzen der Röhren auf 210° C. und Destillation des Inhalts mit Wasserdämpfen zeigte sich aber, dass auch hier die Ausbeute keine bessere war.

Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Product zeigte ein gelblich weisses Aussehen und ein crystallinisches Gefüge und schmolz schon bei 60—70° C. zu einem gelben Oele zusammen. In demselben lag mir nun ein Gemenge von Dichlornaphtol und Trichlornaphtalin, welches in untergeordneter Menge noch Di-

und Tetrachlornaphtalin enthielt, vor. Um diese Körper von einander zu trennen, schlug ich den folgenden Weg ein. Das Gemenge wurde mit verdünnter Natronlauge längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Hierbei geht sämmtliches Dichlornaphtol vermöge seines säureartigen Characters, welcher durch das Vorhandensein der Hydroxylgruppe bedingt ist, als Dichlornaphtolnatrium in Lösung, während die gechlorten Naphtaline zurückbleiben, da dieselben durch die verdünnte Natronlauge, welche nicht im Stande ist, in ihnen Chlor durch Hydroxyl zu ersetzen, unverändert bleiben. Die Trennung dieser Körper von einander kann, da dieselben sich in allen ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind, nur auf dem Wege der fractionirten Crystallisation erreicht werden. Die vom Rückstande, welcher durch mehrmaliges Behandeln mit Natronlauge alles darin Lösliche verloren hatte, abfiltrirte Lösung von Dichlornaphtolnatrium zeigte eine röthlichbraune Farbe und liess auf Zusatz von Säuren einen braun gefärbten Niederschlag fallen, welcher aus noch stark verunreinigtem Dichlornaphtol bestand. Dasselbe zu reinigen gelang nicht ohne Weiteres, da es in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln zwar löslich ist, aus keinem derselben aber in einer crystallinischen Form erhalten werden konnte, sondern leicht verharzte. Als einziges erwies sich Wasser, von welchem es aber nur äusserst schwer und erst nach längerem Kochen etwas gelöst wird. Kühlt man diese Lösung stark ab, so scheidet sich das Dichlornaphtol wie schon bemerkt in feinen weissen wollartigen Gebilden aus. Etwas umständlicher, aber in grösserer Menge erhält man es rein, wenn man es zu wiederholten Malen in Natronlauge löst und mit Säure fällt, bis der Niederschlag rein weiss aussieht. Sublimiren lässt sich das Dichlornaphtol nur unter Verkohlung des grössten Theiles desselben, was jedoch

unzersetzt bleibt, erhält man in sehr hübschen feinen Nädelchen im aufgesetzten Gefäss.

Das auf die eine oder andere Art gereinigte Product zeigt einen constanten Schmelzpunkt von 125° C. uncorr., und löst sich ziemlich leicht in Natronlauge unter Bildung seines Natriumsalzes auf. Letzteres zeigt eine stark alkalische Reaction, da die schwach saure Eigenschaft des Dichlornaphtols nicht hinreicht, die basische der Natronlauge zu neutralisiren. Es gelang mir auch nicht, dasselbe durch vorsichtiges Eindunsten seiner wässerigen Lösung in Crystallen zu erhalten. Salpetersaures Silber erzeugt in der Lösung einen Niederschlag von Dichlornaphtolsilber, welcher sich fast momentan am Licht schwärzt, indem er eine theilweise Zersetzung erleidet. Aus diesem Grunde war es mir auch unmöglich eine stimmende Silberbestimmung desselben zu erhalten. Vom reinen Körper führte ich eine Chlorbestimmung durch Glühen mit Aetzkalk aus, das Resultat derselben war folgendes:

0,2116 gr. Substanz gaben:

0,28737 gr. Ag Cl = 0,070335 gr. Cl = 33,24 %.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| | für $C_{10} H_5 Cl_2 OH$: |
| Cl = 33,24 %. | Cl = 33,33 %. |

So leicht mir nun auch die Abscheidung des Dichlornaphtols aus dem mit Wasserdämpfen übergegangenen Producte gelang, so schwierig war es, die drei noch darin enthaltenen gechlorten Naphtaline von einander zu trennen. Das einzige Mittel, welches mir zu diesem Zwecke zur Verfügung stand, war die fractionirte Lösung oder Crystallisation des Gemenges aus organischen Lösungsmitteln. Während mich nun aber hierin einestheils die leichte Löslichkeit der Körper,

sowie die ausserordentliche Fähigkeit derselben, zu crystallisiren, zu unterstützen schien, so traten doch einige schwerwiegende Umstände so hindernd in den Weg, dass es mir bei den ersten Versuchen absolut nicht gelingen wollte, nur einen Körper von constantem Schmelzpunkte daraus abzuscheiden. Es ist nämlich schon so wie so eine bekannte Thatsache, dass sich Körper, die nur durch den Mehr- oder Mindergehalt von einem Atom Chlor etc. unterschieden sind, nicht immer leicht von einander trennen lassen. Nun haben aber gerade die gechlorten Naphtaline, die im Allgemeinen gleiche Crystallformen zeigen, die Eigenschaft, in Verbindungen mit einander, die einen ganz constanten Schmelzpunkt besitzen, auszucrystallisiren, so fand z. B. Atterberg[1]), dass wenn man die alcoholischen Lösungen von je einem Theil Tri- und Tetrachlornaphtalin mit einander vermischt, beim Verdunsten des Lösungsmittels ein Gemenge beider Körper auscrystallisirt, welches einen Schmelzpunkt zeigt, der in der Mitte zwischen denen der angewandten Körper liegt, und einen Chlorgehalt besitzt, welcher auf eine Zusammensetzung desselben von 1 Molekül Trichlornaphtalin auf 1 Molekül Tetrachlornaphtalin schliessen lässt. Aus demselben können erst nach mehrmaliger Crystallisation aus Eisessig beide Bestandtheile getrennt wieder gewonnen werden.

Ein zweiter Umstand, welcher bei meinen Versuchen in noch weit höherem Grade störte, war der, dass ich aus dem Schmelzpunkte einer Fraction allein keineswegs auf den Grad der Reinheit derselben einen Schluss ziehen konnte, da ich einestheils nicht wissen konnte, bei welcher Temperatur die Schmelzpunkte der in dem Gemenge enthaltenen Chlorver-

[1]) Berl. Ber. IX. 1733.

bindungen liegen, anderentheils aber eine ganz minimale Beimengung eines anderen Chlornaphtalins den Schmelzpunkt einer sonst ganz reinen Fraction oft um 10—15 Grade zu erhöhen oder zu erniedrigen im Stande ist. So blieb also nur übrig durch die Bestimmung des Chlorgehaltes zu entscheiden, welche Zusammensetzung das in den einzelnen Fällen vorliegende Gemenge besass. Unter diesen Verhältnissen ist es nicht zu verwundern, dass es mir erst nach ungefähr dreiwöchentlichem fortwährendem Umcrystallisiren aus Alcohol, welcher sich in diesem Falle als das entschieden brauchbarste Lösungsmittel erwiesen hatte, gelang, die einzelnen Körper des Gemisches zu definiren.

Im Folgenden will ich nun ungefähr den Weg, auf welchem ich zum Ziele gelangte, zu beschreiben versuchen. In einem Kolben übergoss ich das durch Natronlauge vollständig vom Dichlornaphtol befreite Gemenge mit ca. 90 % Alcohol und digerirte am Rückflusskühler längere Zeit auf dem Wasserbade. Der Alcohol färbt sich schon nach einiger Zeit gelblich, indem ein Theil in Lösung geht: giesst man diese nach circa ½ stündigem Kochen ab, und überlässt sie in einer geräumigen Schaale eine Zeitlang sich selbst, so setzen sich alsbald am Boden schöne Nadeln ab, die so rasch wachsen, dass sie nach dem Abkühlen des Alcohols oft die Oberfläche desselben erreichen. Sie bestehen aus Trichlornaphtalin, welches noch stark verunreinigt ist und schon bei 70° ca. schmilzt. Durch wiederholtes Auslaugen des im Kolben hinterbliebenen Rückstandes lässt sich noch eine bedeutende Menge dieser Crystalle gewinnen, während in demselben nur sehr wenig eines stark verunreinigten Gemisches zurückbleibt, aus welchem nichts mehr erhalten werden kann. Die von den Crystallen abgegossenen Mutterlaugen geben beim Concentriren nur noch sehr wenig von obigem

Körper, da er in kaltem Alcohol verhältnissmässig schwer löslich ist, setzen aber auf den Spitzen der Nadeln desselben nach 2—3stündigem Stehen kleine monokline Täfelchen ab, die, vorsichtig gesammelt, und durch mehrmaliges Umcrystallisiren gereinigt, einen constanten Schmelzpunkt von 135° C. zeigen, und aus dem von Claus und Zimmermann[1]) erhaltenen Dichlornaphtalin bestehen. Da ich vom ganz reinen Product nur sehr wenig erhalten habe, so konnte ich die Identität Beider nur noch durch die Chlorbestimmungen einiger Fractionen, in welchen es aber noch mit Trichlornaphtalin verunreinigt war, belegen. Die Ergebnisse derselben sind folgende:

Eine Fraction vom Schmelzpunkt 106° C. ergab:

| I. | II. |
|---|---|
| 41,39 % Cl | 41,27 % Cl. |

Eine andere, deren Schmelzpunkt bei 130° C. lag, ergab:

37,12 % Cl;

während sich für reines Dichlornaphtalin 35,85 % Chlor berechnen.

Die Bildung dieses Körpers fiel mir nicht besonders auf, ich konnte sie sogar erwarten, da sie beim Behandeln von β-Naphtolmonosulfonsaurem Natrium, von welchem ich ja mein Ausgangsmaterial nicht ganz frei wusste, mit Phosphorpentachlorid entstehen musste. Weit mehr wurde ich durch den Umstand beunruhigt, dass sich bei mehreren Verbrennungen und Chlorbestimmungen, die ich von einem, durch öfteres Umcrystallisiren der langen Nadeln erhaltenen, vermuthlich reinen Trichlornaphtalin ausführte, regelmässig ein zu geringer Kohlenstoffgehalt und zu viel Chlor ergab. — Diese Thatsache lässt sich nur auf das Vorhandensein von einem

[1]) Berl. Ber. XIV. 1484.

Tetrachlornaphtalin zurückführen, dessen Entstehung auf zweierlei Weise vor sich gegangen sein kann: Entweder durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eventuell im Ausgangsmaterial enthaltenes trisulfonsaures Salz, oder dadurch, dass im Ueberschuss vorhandenes Pentachlorid auf schon fertig gebildetes Trichlornaphtalin weiter einwirkte. Die erstere Annahme muss ich in diesem Falle verwerfen, da es mir nicht gelungen ist, die Anwesenheit von trisulfonsaurem Natrium nachzuweisen, die letztere dagegen scheint mir um so mehr wahrscheinlich, als bei der hohen Temperatur, bei welcher gearbeitet wurde, das Phosphorpentachlorid dissociirt, und die zwei freiwerdenden Chloratome dann leicht im Stande sind einen Theil des Trichlornaphtalins durch weitere Chlorirung in Tetrachlorid überzuführen.

So grosse Mühe ich mir auch gab, dieses Tetrachlorid vom Trichlornaphtalin zu trennen — da es doch interessant war, seinen Schmelzpunkt kennen zu lernen, um es dadurch vielleicht mit einem der schon bekannten identificiren zu können — scheiterten doch alle meine Versuche theils daran, dass es überhaupt in zu geringer Menge vorhanden war, theils an den schon oben angeführten grossen Schwierigkeiten der Trennung desselben vom Trichlornaphtalin. Dieses letztere nun rein zu erhalten, gelang mir weit weniger schwierig, zumal mir ein verhältnissmässig grosse Quantität vom unreinen Produkt zur Verfügung stand. Ehe ich aber zum reinen Körper gelangen konnte, was mir erst nach ungefähr zwanzigmaligem Umcrystallisiren aus Alcohol glückte, bekam ich als Zwischenstufen noch manche Fraction, die, wenn sie auch äusserlich ganz rein erschien, doch eine geringe Beimengung von Tetrachlorid enthielt und desshalb auch keinen ganz constanten Schmelzpunkt zeigte. So erhielt ich eine ganze Reihe Körper, deren Schmelzpunkte innerhalb der Grenzen 70 und 90° C. lagen,

während das ganz reine Trichlornaphtalin, wie ich fand, genau bei 90° C. schmilzt und seinen Schmelzpunkt bei weiterem Umcrystallisiren nicht mehr ändert.

Ein Trichlornaphtalin von diesem Schmelzpunkte ist nun bereits bekannt und von A. Atterberg[1]) dargestellt und näher beschrieben worden, und es scheint, dass das von mir erhaltene mit diesem identisch ist, da es in allen seinen Eigenschaften mit demselben übereinstimmt. Es crystallisirt aus Alcohol, von welchem es nur beim Erwärmen in grösserer Menge gelöst wird, in feinen blendend weissen Nadeln und löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, aus welchen es in der gleichen Form crystallisirt. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. Verbrennung:

0,2859 gr. Subst. gaben:
0,5337 gr. $CO_2$ = 0,1455 gr. C = 50,90 % C. und
0,0540 gr. $H_2O$ = 0,005995 gr. H = 2,09 % H.

II. Chlorbestimmung:

0,1998 gr. Substanz gaben:
0,3690 gr. Ag Cl = 0,091216 gr. Cl = 45,65 % Cl.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C = 50,90 % | C = 51,84 %. |
| H = 2,09 % | H = 2,16 %. |
| Cl = 45,65 % | Cl = 46,00 %. |

[1]) Berl. Ber. IX. p. 926.

**Oxydation des Trichlornaphtalins mit Salpetersäure:**

**Dichlorphtalsäure.**

Schon viele frühere Versuche haben gezeigt, dass gechlorte Naphtaline, wenn man sie mit Salpetersäure von einer gewissen Concentration im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 180—200° C. erwärmt, der einen Hälfte ihres Kernes verlustig gehen und zu Phtalsäuren, in denen je nach der Constitution des betreffenden Chlornaphtalins noch Chlor enthalten ist oder nicht, oxydirt werden. Um nun auch aus meinem Trichlornaphtalin zu einer eventuell gechlorten Phtalsäure zu kommen, erhitzte ich ein Gramm derselben nach der Vorschrift von Claus und Dehne[1]) mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.13, bei welcher Verdünnung die nitrirende Wirkung derselben gänzlich aufgehoben ist, im zugeschmolzenen Rohr 5—6 Stunden auf 180° C. Zu diesem und den folgenden Versuchen wurde ein noch nicht ganz reines Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 85° C. angewandt, da die Darstellung von ganz reinem mit zu viel Umständen verbunden ist. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich jedoch, dass nur eine sehr geringe Menge des Körpers in Lösung gegangen war. Da ich diese schlechte Einwirkung auf die zu grosse Verdünnung der Salpetersäure schob, so wandte ich bei den folgenden Versuchen eine solche vom specifischen Gewicht 1.16 an, welche

[1]) Berl. Ber. XV. 319.

Verdünnung auch noch hinreicht, um eine gleichzeitige Nitrirung zu verhüten; hierbei bemerkte ich nun, dass bei einer Temperatur von 180° C. noch beinahe 12 Stunden nothwendig waren, um alles Trichlornaphtalin in die Säure überzuführen, während bei 210° C. dieser Zweck schon in 6—8 Stunden erreicht ist. Nach dieser Zeit besteht der Inhalt aus einer klaren grünlich gefärbten Flüssigkeit, im Wesentlichen eine Lösung von Chlorphtalsäure in Salpetersäure, die aber noch Stickstoffoxyd und Kohlensäure gelöst enthält. Diese Gase entweichen schon beim Oeffnen der Röhren in grosser Menge, und kann namentlich Letzteres leicht daran erkannt werden, dass es in einer Lösung von Barythydrat einen Niederschlag von kohlensaurem Barium erzeugt.

Der Rohrinhalt wurde nun zunächst in ein Becherglas entleert, und durch denselben zur Entfernung der noch darin gelösten Gase, die bei der weiteren Behandlung störend wirken konnten, ein kräftiger Luftstrom geblasen. Nach kurzer Zeit entfärbt sich die Lösung, und es wurde nun ein Theil derselben mit Aether ausgeschüttelt, wobei sämmtliche Phtalsäure in diesen übergeht, und derselbe dann verdunsten gelassen. Einen zweiten Theil dampfte ich mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne, säuerte den Rückstand an, und schüttelte auch diesen mit Aether aus: in beiden Fällen bekam ich, nach dem vollständigen Verjagen des Aethers auf dem Wasserbade, nur eine hellgelbe syrupdicke Flüssigkeit, die selbst nach längerem Stehen unter dem Exsiccator keine Neigung zeigte, zu crystallisiren. Auch eine ganz reine Säure, wie ich sie später durch Zersetzen des unlöslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff gewann, zeigte die gleiche Eigenschaft. Dieses ist um so mehr zu verwundern, da doch sonst die Phtalsäuren im Allgemeinen eine grosse Crystallisationsfähigkeit

besitzen, jedoch ist bereits eine Monochlorphtalsäure bekannt, die ein ähnliches Verhalten zeigt.[1])

Die Säure löst sich in dieser Form leicht in allen bekannten Lösungsmitteln, die ich zu dem Zwecke, dieselbe crystallisirt zu erhalten, alle nach einander anwandte; aber wie gesagt, mit keinem derselben gelangte ich zum Ziele.

Um nun zu dem Anhydride, in welchem ich einen zur Analyse geeigneteren Körper zu erhalten hoffte, zu gelangen, versuchte ich die Säure durch Sublimation in dieses überzuführen, aber es zeigte sich bald, dass sich immer, unter welchen Verhältnissen ich auch die Versuche ausführte, im aufgesetzten Trichter nur kleine Tröpfchen von derselben syrupdicken Consistenz, wie die Säure sie besitzt, ansammelten; diese wurden allerdings nach dem Erkalten zuweilen etwas fest, zerflossen aber an der Luft bald wieder. Auch wiederholtes Umsublimiren hatte keinen besseren Erfolg.

Da weder die Säure noch das Anhydrid in einer zur Ausführung von Analysen, die zur Charakteristik derselben durchaus nothwendig waren, geeigneten Form erhalten werden konnten, so stellte ich zu diesem Zwecke, und um überhaupt dieselben kennen zu lernen, einige Salze derselben dar.

### Das Bleisalz

stellt ein weisses äusserst voluminöses in Wasser vollständig unlösliches Pulver dar und wurde auf folgendem Wege dargestellt. Die direct aus den Röhren kommende und erwärmte Lösung der Säure wurde genau mit Natronlauge neutralisirt und mit einer Auf-

[1]) Auerbach J. 1880. 862.

lösung von salpetersaurem Blei versetzt, es fällt dann das Bleisalz in noch etwas gelblichen Flocken aus, die mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen, zur Gewinnung ganz reinen Salzes in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurden. Es giebt dann die vom Schwefelblei abfiltrirte klare Lösung neutralisirt und nochmals gefällt einen schön weissen ganz reinen Niederschlag von dichlorphtalsaurem Blei:

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab:

I. Bleibestimmung:

0,1820 gr. Substanz gaben:
0,1278 gr. Pb S $O_4$ = 0,873 gr. Pb = 47,96 % Pb.

II. Verbrennung:

0,4439 gr. Substanz gaben:
0,3521 gr. C $O_2$ = 0,0959 gr. C = 21.60 % C und
0,0335 gr. $H_2$ O = 0,0037 gr. H = 0.83 % H.

Den für die Formel $C_6$ $H_2$ $Cl_2$ (C O O)$_2$ Pb berechneten Werthen stellen sich diese Zahlen gegenüber wie folgt:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Pb = 47.04 % | Pb = 47.96 % |
| C = 21.80 % | C = 21.60 % |
| H = 0.45 % | H = 0.83 % |

## Das Silbersalz

wurde aus der durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltenen reinen Lösung der Säure durch genaue Neutralisation mit Natronlauge und Fällung mit salpetersaurem Silber gewonnen. Es ist nicht ganz so unlöslich, wie das Bleisalz und wird namentlich von heissem Wasser in bemerkenswerther Menge aufge-

nommen. Frisch gefällt sieht es rein weiss aus, es färbt sich jedoch am Licht bald violett und schwarz.

Analysen:

I. Chlorbestimmung:

0,1782 gr. Substanz gaben:
0,11598 gr. Ag Cl = 0,028668 gr. Cl. = 16.08 % Cl.

II. Verbrennungen:

1) 0,4161 gr. Substanz gaben:
0,3310 gr. $C O_2$ = 0,092637 gr. C = 21.77 % C und
0,0285 gr. $H_2 O$ = 0,003166 gr. H = 0.75 % H.

2) 0.3960 gr. Substanz gaben:
0.3182 gr. $C O_2$ = 0,08677 gr. C = 21.91 % C und
0.0259 gr. $H_2 O$ = 0,002877 gr. H = 0.72 % H.

III. Die Silberbestimmung ergab als Mittel von 5 Analysen: 48.35 % Ag.

Diese Zahlen stimmen auf die Formel: $C_6 H_2 Cl_2 (C O O Ag)_2$ wie folgende Zusammenstellung zeigt.

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| Cl = 15.81 % | Cl = 16.08 % | — |
| C = 21.38 % | C = 21.77 % | = 21.91 % |
| H = 0.44 % | H = 0.75 % | = 0.72 % |
| Ag = 48.10 % | Ag = 48.35 % | — |

Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ist dadurch zu entschuldigen, dass das Salz beim Erhitzen im Verbrennungsrohr bei einer gewissen Temperatur plötzlich explosionsartig verpufft, und dass es sich desshalb selbst bei grösster Sorgfalt nicht immer vermeiden liess, dass etwas unverbrannte Substanz in die Absorbtionsapparate gelangte.

### Das Bariumsalz.

Dieses Salz stellte ich durch Neutralisation einer Lösung von reiner Säure mit kohlensaurem Barium dar; es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, konnte aber nicht in Crystallen erhalten werden. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Alcohol gefällt. In der Wärme löst es sich auch in einer Mischung von Wasser und Alcohol, aus welcher es beim Abkühlen in weissen Flocken wieder ausfällt.

Die Bariumbestimmung wurde durch Abglühen des Salzes mit Schwefelsäure ausgeführt.

Angewandt wurde 0,1949 gr. Substanz, diese gaben:

0,1214 gr. Ba $SO_4$ = 0,07139 gr. Ba = 36.36 % Ba

Berechnet für $C_8 H_2 Cl_2 O_4 Ba$ = 37.03 % Ba.

### Das Kalium- und Natriumsalz.

Beide können leicht durch Neutralisiren der Säure mit Kali- respective Natronlauge erhalten werden, sie sind sehr leicht löslich in Wasser. Beim Eindunsten ihrer Lösungen erhält man sie als hellgefärbte harzartige Körper, die auf keine Art zur Crystallisation gebracht werden können.

Durch das zu geringe Ergebniss einiger Chlorbestimmungen eines noch nicht ganz reinen Silbersalzes, sowie durch den Umstand, dass mehrere Blei- und Bariumbestimmungen der betreffenden Salze ein zu hohes Resultat hatten, aufmerksam gemacht, fand ich, dass neben der Dichlorphtalsäure in geringen Mengen auch noch eine Monochlorphtalsäure entstanden war. Dieselbe abzuscheiden gelang mir nicht, da ich überhaupt nur mit wenig Substanz arbeiten konnte; auch war dieselbe nach mehrmaliger Reinigung der Salze in diesen

nicht mehr nachzuweisen. Diese Säure kann nun entweder aus im Trichlornaphtalin enthalten gewesenen geringen Mengen Dichlornaphtalin durch Oxydation entstanden sein, oder auch aus dem Trichlornaphtalin selbst. Es ist nämlich nicht immer gesagt, dass die Oxydation sich stets auf **den** Kern wirft, der am wenigsten Chlor enthält, es kann unter gewissen Versuchsbedingungen auch eine, wenn auch nur in untergeordnetem Masse auftretende, entgegengesetzte Einwirkung stattfinden. Auch Atterberg hat dieses schon mehrfach bei seinen Arbeiten über gechlorte Naphtaline gefunden und erwähnt. Auf welche Weise nun die mir vorliegende geringe Beimengung von Monochlorphtalsäure entstanden ist, will ich dahin gestellt sein lassen, ich wollte nur nicht versäumen, jenen Umstand erwähnt zu haben.

Aus der Bildung einer Dichlorphtalsäure geht nun zwar hervor, dass die drei Chloratome im Trichlornaphtalin auf **beide** Hälften des Kernes vertheilt sind, welche Stellung sie aber in jeder einzelnen Kernhälfte einnehmen, kann nicht daraus abgeleitet werden. Wenn es mir aber gelang, durch Oxydation auf einem andern Wege, das Trichlornaphtalin in ein Chinon, d. h. in ein gewöhnliches sogenanntes $\alpha$-Chinon, dessen Sauerstoffatome sich in Para-Stellung befinden, überzuführen, so konnte ich aus der Zahl der darin enthaltenen Chloratome genau sagen, ob sich nicht etwa im Trichlornaphtalin eins derselben in $\alpha$-Stellung befand, indem nämlich die Chinonbildung, wie durch viele Versuche auch im hiesigen Laboratorium gefunden worden ist, immer da am ersten vor sich geht, wo sich bereits ein Chloratom in $\alpha$-Stellung befindet, welches alsdann durch Sauerstoff ersetzt wird.

**Oxydation des Trichlornaphtalins mit Chromsäure: Trichlornaphtochinon.**

Von allen bisher zur Darstellung von Chinonen angewandten Oxydationsmitteln hat sich in Eisessig gelöste Chromsäure als das entschieden wirksamste und practischste herausgestellt, desshalb benutzte auch ich dieses Oxydationsgemisch und erwärmte zur Darstellung eines Naphtochinons 5 Gramm Trichlornaphtalin in ca. 30 Gramm Eisessig gelöst mit 5 Gramm Chromsäure so lange auf dem Wasserbade, bis die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hatte, und goss diese dann in viel kaltes Wasser. Sofort schied sich in gelben Flocken ein Körper aus, der äusserlich einem Chinon ganz ähnlich sah, doch nur zum geringsten Theile aus einem solchen bestand, denn beim Kochen einer Probe mit Natronlauge, wobei reines gechlortes Chinon, wie später gezeigt werden wird, sich vollständig auflöst, hinterblieb noch eine bedeutende Menge unangegriffenes Trichlornaphtalin, welches leicht an seinen Eigenschaften erkannt werden konnte. Um die Ausbeute zu einer bessern zu gestalten, und namentlich um das Zurückbleiben unveränderten Trichlornaphtalins zu verhüten, stellte ich die folgenden Versuche unter in der verschiedensten Art modificirten Bedingungen an, sowohl indem ich die Oxydation in stärker verdünnter Lösung vor sich gehen liess oder die Chromsäure unter anderen Verhältnissen zufügte, als auch indem ich die Menge der letzteren zum angewandten Trichlornaphtalin überhaupt variiren liess. Wie ich nun auch arbeitete, so konnte ich wohl die

Ausbeute an Chinon verbessern, indem dieselbe sich namentlich zu einer recht guten gestaltete, wenn ich die berechneten Mengen in möglichst concentrirter Lösung möglichst rasch zur Einwirkung auf einander brachte: in keinem Falle jedoch liess sich das Zurückbleiben unzersetzten Trichlornaphtalins ganz vermeiden.

In der vom gebildeten Chinon abfiltrirten Lösung konnte durch Fällen des Chromoxyds mit Kalilauge und Ausschütteln des Filtrats mit Aether in jedem einzelnen Versuche Dichlorphtalsäure nachgewiesen werden. Aus diesen beiden Thatsachen kann man leicht auf die Eigenschaft des Chinons, sich eben so leicht, wie es aus dem Trichlornaphtalin entsteht, zu Phtalsäure weiter oxydiren zu lassen, schliessen. In Folge dessen ist auch die Ausbeute an demselben an ein ganz bestimmtes Verhältniss gebunden, und hat überschüssig zugesetzte Chromsäure also nur die Wirkung, die Ausbeute zu verkleinern, indem sie fertiggebildetes Chinon in Phtalsäure überführt.

Die Trennung des Oxydationsproduktes vom unangriffen gebliebenem Trichlornaphtalin ist nun eine äusserst schwierige, da beide Körper sehr befähigt sind, mit einander auszucrystallisiren. Weder durch mehrmalige Crystallistion aus den verschiedensten Lösungsmitteln noch durch fractionirte Sublimation konnte ich zum Ziele gelangen, in jedem Falle hinterliessen die gelben Nadeln beim Behandeln mit Natronlauge einen bemerkenswerthen Rückstand von Trichlornaphtalin. Es traten mir hierbei dieselben Schwierigkeiten in den Weg, wie sie sich bei der Gewinnung von Dichlornaphtochinon[1]), durch Oxdation von Dichlornaphtalin erhalten, bereits ergeben hatten. Nach längerem Stehenlassen einer verdünnten alcoholischen Lösung

[1]) Müller, Inaug.-Diss. Freiburg 1883.

beider Körper erhielt ich endlich neben einer grossen Menge des Gemisches einige kleine gelbe warzenförmige Crystalle, die sich ohne einen Rückstand zu hinterlassen in Natronlauge mit schön rother Farbe lösten. Dieselben wurden vorsichtig herausgesucht und sublimirt, und fand ich den Schmelzpunkt der so erhaltenen Nadeln von Trichlornaphtochinon bei 134—135° C. uncorr. Die Menge dieses Körpers reichte aber nicht hin, um weitere Eigenschaften zu studiren, und hoffte ich durch Darstellung seiner Hydoxylverbindung, die vermöge anderer Eigenschaften eine leichtere Reindarstellung versprach, durch Rückschlüsse weitere Aufklärungen über diesen Körper geben zu können.

Ich will nicht unterlassen, beiläufig anzuführen, dass ich in der Hoffnung, leichter zum reinen Chinon zu gelangen, ein wenig Trichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure, die höher gechlorte Naphtaline leicht und vollständig in Chinone überzuführen im Stande ist, in zugeschmolzenem Rohr auf 100° C. erwärmte, es hatte sich aber schon bei dieser Temperatur ein hellgelbes schön crystallisirendes Nitroprodukt gebildet, dem ich indessen weiter keine Beachtung schenkte.

## Isodichloroxynaphtochinon.

Graebe[1]) hat zuerst nachgewiesen, dass in dem bekannten Dichlornaphtochinon vom Schmelzpunkt 109° ein Chloratom beweglich ist, und mittelst Kalilauge leicht durch Hydroxyl ersetzt werden kann. Diese Erscheinung wurde seitdem noch an mehreren anderen gechlorten Chinonen wahrgenommen, so auch von

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 149. 14.

Müller, der aus seinem Dichlornaphtochinon vom Schmelzpunkt 148° auf diese Weise ein sogenanntes Isochloroxynaphtochinon, welches er auch Chlornaphtalinsäure nannte, erhielt. Die Alkalisalze dieser Verbindungen lösen sich mit schön rother Farbe in Wasser.

Zur Darstellung eines Isodichloroxynaphtochinons aus meinem Oxydationsproduct verfuhr ich nach einer Angabe des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, und kochte das noch mit unzersetztem Trichlornaphtalin behaftete rohe Chinon mit alcoholischer chlorfreier Kalilauge einige Minuten am Rückflusskühler. Sehr bald ist Alles gelöst und dann zeigt der Alcohol eine tiefrothe Farbe. Derselbe wurde in einer grösseren Schaale mehrmals unter Wasserzusatz eingedampft: Der Alcohol verflüchtigt sich, das Trichlornaphtalin, als in Wasser unlöslich, fällt aus und das Kalisalz des Isodichloroxynaphtochinons bleibt mit rother Farbe in Lösung. Diese wurde filtrirt und zur Gewinnung des Oxychinons mit reiner Salpetersäure versetzt. Statt des erhofften gelben Niederschlages fielen aber braune Flocken aus, die aus einer im höchsten Grade verunreinigten Dichlornaphtalinsäure bestanden. In der Lösung wurde durch Silbernitrat Chlor nachgewiesen, welches durch die Kalilauge dem Trichlornaphtochinon entzogen worden war.

Zur Reinigung des ausgefallenen Körpers von der mitgebildeten Verunreinigung löste ich denselben wieder in Kalilauge und kochte diese Lösung längere Zeit am Rückflusskühler mit Thierkohle: Es zeigte sich aber nach dem Abfiltriren der bedeutend heller gewordenen Lösung, dass die Kohle nicht besser im Stande ist, die Verunreinigung, wie den Körper selbst der Lösung zu entziehen, da nach dem Fällen nur noch ein äusserst geringer, jetzt aber gelber Niederschlag entstand. Eine Behandlung mit verdünnter Alaunlösung, wie sie Müller anwandte, hatte keinen besseren Erfolg.

Als einzigen aber höchst umständlichen Weg, der sich jedoch nur zur Reinerhaltung geringer Mengen des Jsodichloroxynaphtochinons gebrauchen lässt, fand ich folgenden:

Die rothe Lösung des Kalisalzes wird sehr stark mit Wasser verdünnt und alsdann durch Säurezusatz gefällt, es bleibt dann ein Theil des reinen Körpers in Wasser gelöst, während das Uebrige mit allen Verunreinigungen behaftet ausfällt. Nach der Filtration kann der gelöste Theil durch Schütteln mit Aether dem Wasser entzogen werden. Durch mehrfaches Wiederholen dieser Manipulation konnte ich eine geringe Menge dieses Körpers gewinnen, die zur Feststellung seiner Eigenschaften gerade ausreichte.

Das Jsodichloroxynaphtochinon löst sich sehr leicht in Alcohol und Aether, und crystallisirt aus dieser Lösung in ganz reinem Zustande in kleinen Nadeln; Er ist nur sehr schwer löslich in Wasser, sublimirt nur unter starker Verkohlung in schlechten unausgebildeten Cryställchen, deren Schmelzpunkt bei 185° C. uncorr. liegt. In Kali- und Natronlauge löst es sich leicht mit schön rother Farbe unter Bildung der betr. Salze auf. In diesen Lösungen erzeugt salpetersaures Blei und salpetersaures Silber, unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit, dunkelviolette unlösliche Niederschläge von Blei- und Silbersalz. Auch durch Chlorammonium wird die Lösung gefällt, jedoch ist das hierbei entstandene Ammoniumsalz durchaus nicht so unlöslich. Das Resultat einer, mit einem nicht ganz reinen Silbersalz ausgeführten, Silberbestimmung will ich, seines schlechten Ergebnisses halber, nicht anführen.

**Isodichloroxynaphtochinon-Anilid.**

In dieser Verbindung erhielt ich endlich einen Körper, der sich in genügender Menge und in einem solchen Grad von Reinheit gewinnen liess, dass ich in den Stand gesezt war, durch die Analyse desselben die vorstehenden Abstractionen beweisen zu können. Zu seiner Darstellung verfuhr ich folgendermassen:

In einem Kolben wird 1 Theil rohes Oxydationsprodukt mit $1^1/_2$ Theilen Anilin in alcoholischer Lösung gekocht. Letztere wird alsbald dunkelroth und lässt nach längerem Kochen das Anilid in schönen dunkelvioletten Crystallblättchen, die einen metallischen Glanz besitzen, fallen. Nach beendeter Reaction wird der Kolben noch eine Zeit lang stehen gelassen, es crystallisirt dann noch mehr jener schönen Verbindung aus, während alles unveränderte Trichlornaphtalin, sowie der auch hier als Verunreinigung auftretende rothe Körper im Alcohol gelöst bleibt.

Nach dem Filtriren wurde das Anilid zur weiteren Reinigung aus Eisessig, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist, umcrystallisirt und so erhält man es in prachtvollen Crystallblättern. Es sublimirt nur schwer in schönen Blättchen, deren Schmelzpunkt ich bei 228° C. uncorr. fand, und ist fast unlöslich in Aether und nur schwer löslich in Alcohol.

Die Analysen dieses Körpers ergaben zuerst immer etwas zu viel Chlor, was sich nur auf eine geringe Menge Tetrachlornaphtalin, welches im angewandten

Trichlornaphtalin enthalten war und die ganzen Reactionen mit durchlief, zurückführen lässt. Nach mehrmaligem Umcrystallisiren aus Eisessig gelang es mir, eine für die Analysen ausreichende Menge ganz rein zu erhalten.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

I. Chlorbestimmung:

0,1862 gr. Substanz gaben:

0,17313 gr Ag Cl = 0,0428 gr Cl = 23,01 % Cl.

II. Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale:

0,1084 gr. Substanz gaben:

0,2375 gr $CO_2$ = 0,064779 gr C = 59.75 % C und

0,0284 gr $H_2O$ = 0,003155 gr H = 2,91 % H.

III. Stickstoffbestimmung volumetrisch:

angew. Substanz 0,2161 gr.

diese gaben 7.8 CC. N bei 14° C. und 734,5 mm Barometerstand = 0,092685 gr. N = 4,28 % N.

Diese Zahlen stellen sich denen für die Formel

$C_{16} H_9 Cl_2 O_2 N$

berechneten gegenüber, wie folgt:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl = 22,32 % | Cl = 23,01 % |
| C = 60,37 % | C = 59,76 % |
| H = 2,83 % | H = 2,91 % |
| N = 4,40 % | N = 4,28 % |

Aus den Analysen dieses Anilids geht nun hervor, dass in demselben 2 Atome Chlor enthalten sind, und da es aus dem Chinon durch Abspaltung von 1 Chloratom entstanden ist, dass **letzteres ein Trichlornaphtochinon sein muss.**

Weiter folgt, dass bei der Oxydation des Trichlornaphtalins zu Chinon mit Chromsäure **kein Austritt von Chlor** stattfindet, und daraus ergiebt sich der weitere

Schluss, dass **sämmtliche Chloratome in demselben die β-Stellung inne haben müssen.**

Hiernach käme dem Trichlornaphtalin folgende Constitutionsformel zu:

Für die β-Naphtol β-disulfonsäure hingegen lässt sich keine mit Sicherheit aufstellen, da nicht erwiesen ist, welche Lage die Hydroxyl- und Sulfongruppen unter einander in der β-Stellung einnehmen.

Vorstehende Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS ausgeführt worden.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juni 1884.

**Oskar Schmidt.**